

Равномерность заполнения матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  медью

$\eta$ , В	$Q_{\text{эксп}}$ , мА·ч	$Q_{\text{эксп}}/Q_{\text{т}}$ (%)
0,2	6,0	91
0,3	6,5	98
0,4	5,8	88

Таким образом, в работе исследован процесс создания матрицы анодного оксида алюминия с упорядоченной структурой пор, формирование пленки приводит к значительному развитию поверхности. Оптимизированы условия синтеза медных наночастиц в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученной в 0,5 М щавелевой кислоте при напряжении 60 В. Определены условия получения нанокомпозитов, обеспечивающие максимальную степень заполнения пор 98%.

**Список литературы:** 1. *Ingunda R.* Novel procedure for the template synthesis of metal nanostructures / *R. Ingunda, S. Piazza, S. Sunseri* // *Electrochemistry Communication*. – 2008. – № 10. – С. 506 – 509. 2. *Белов А.Н.* Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия / *А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков* // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – Том 1, № 1 – 2. – С. 223 – 227. 3. *Masuda H.* Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / *H. Masuda, K. Fukuda* // *Science*. – 1995. – Vol. 268. – С. 1466 – 1468. 4. *Щербаков А.И.* Исследование процесса формирования нанопористого оксида при анодировании алюминия / [А.И. Щербаков, И.Б. Скворцов, В.И. Золотаревский и др.] // *Физикохимия поверхности и защита металлов*. – 2008. – № 1. – С. 71 – 74.

Поступила в редколлегию 13.10.11

УДК 541.138

**Л.В. ЛЯШОК**, канд. техн. наук, профессор, НТУ “ХПИ”,  
**И.А. АФОНИНА**, канд. техн. наук, стаж. препод., НТУ “ХПИ”,  
**А.В. ВАСИЛЬЧЕНКО**, канд. техн. наук, доц., НУГЗУ, Харьков,  
**Т.В. ОРЕХОВА**, вед. инженер, НТУ “ХПИ”

## ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПА<sub>n</sub>-Pd-ЭЛЕКТРОДА

В статті представлені результати дослідження і показана можливість застосування електрохімічного детектора на основі поліаніліну з іммобілізованими наночастками паладію для газового амперометричного сенсора малих концентрацій водню, який можна використовувати для визначення небезпеки займання.

В статье представлены результаты исследования и показана возможность применения электрохимического детектора на основе полианилина с иммобилизованными наночастицами палладия для газового амперометрического сенсора малых концентраций водорода, используемого для определения опасности возгорания.

Research results of electrochemical detector on the basis of polyaniline with immobilized palladium for the gas amperometric touch-control of small concentrations of hydrogen are represented. Possibility of application of this detector for indicator of risk of fire is showed.

В связи с быстрым развитием водородной энергетики актуальной проблемой становится детектирование и мониторинг водорода. При использовании водорода в различных бытовых устройствах на первый план выходят проблемы пожаро- и взрывоопасности. Смеси водорода с кислородом взрывоопасны в диапазоне концентраций от 4 до 75 %  $H_2$  [1].

Таким образом, создание простых, дешевых и эффективных приборов, способных контролировать количество водорода в низких концентрациях очень перспективно для повышения безопасности технологических объектов.

Уменьшить габариты, повысить надежность и снизить стоимость подобных приборов можно за счет использования электрохимических датчиков, в основу которых положено взаимодействие водорода с благородным металлом – палладием или платиной.

Преимущество такого амперометрического датчика состоит в линейной зависимости величины измеряемого тока от концентрации водорода. В качестве катализатора для активации и окисления водорода удобно использовать палладий в виде тонкой металлической фольги или покрытия на электропроводящем носителе (углерод, никелевая сетка).

Однако из-за высокой растворимости водорода в палладии и сопутствующего изменения объема происходит разрушение металла и выход прибора из строя [2].

Известно, что электропроводящие органические полимеры могут использоваться в качестве электродных материалов, а также для создания чувствительных сенсоров на их основе [3].

Удобным способом приготовления каталитически активного анода является иммобилизация палладия в проводящую полимерную матрицу.

Включение металла в матрицу проводящего полимера создает оптимальные условия, при которых палладий находится в высокодисперсном состоянии, а полимерная матрица обеспечивает хорошую электронную и ионную проводимость.

Благодаря высокой пористости через неё легко диффундирует водород. При этом расход благородного металла резко снижается, а в качестве токоотводящих слоев можно использовать подложки из неблагородных металлов, стеклоуглерода и графитизированных материалов [4].

Задачей данной работы является испытать модифицированный ПАН-Pd-электрод в макете сенсорного прибора амперометрического типа при детектировании водорода.

**Методика эксперимента.** Композитный объемно-пористый электрод на основе полианилина с иммобилизованным палладием готовили по методике, описанной в [5].

Исследования электрокаталитических свойств такого электрода проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 1) с протонным электролитом: поливиниловый спирт – борная кислота – вода (ПВС+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) в массовом соотношении 1 : 0,5 : 3.

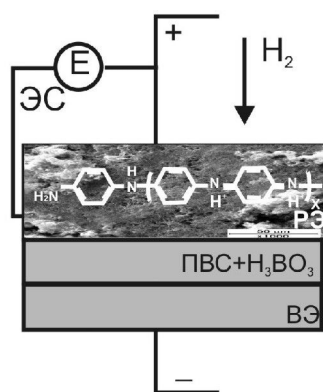


Рис. 1. Трехэлектродная электрохимическая ячейка

В качестве индикаторного электрода (РЭ) использовали ПАН-Pd-электрод, вспомогательного электрода (ВЭ) – свинец, электрода сравнения (ЭС) – хлорсеребряный электрод сравнения.

Электрохимическую ячейку помещали в термостатированную камеру, которую продували сначала аргоном, а затем аргон-водородной смесью.

Был задан окислительный потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения +0,5 В. Ток реакции:



определяли по формуле

$$\Delta I = I_{\text{Ar}+\text{H}_2} - I_{\text{Ar}}, \quad (2)$$

где  $I_{\text{Ar}+\text{H}_2}$  – ток рабочего электрода в газовой смеси Ar+H<sub>2</sub>;  $I_{\text{Ar}}$  – ток рабочего электрода в атмосфере аргона.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Преимущество использования ПАН-Pd-электрода в том, что пористая структура полимерной мат-

рицы обеспечивает свободный доступ водорода к палладию, при этом не взаимодействуя с газом. Благодаря пластичным свойствам полианилина не происходит разрушения матрицы за счет изменения ее объема при поглощении водорода палладием.

Для определения заданного содержания палладия в матрице проведена серия исследований образцов с разным количеством металла в матрице и получена зависимость тока от содержания палладия (рис. 2 (а)).

Варьируя количество палладия в индикаторном электроде возможно детектировать различное количество водорода в газовой среде.

Исследование влияния количества водорода на токовые сигналы ПАН-Pd-электрода показали, что при изменении концентрации  $H_2$  в смеси  $Ar+H_2$  (рис. 2 (б)) происходит изменение концентрации водорода на поверхности металла-катализатора и, следовательно, изменение тока электрохимической реакции (1) в пределах 0,05 до 0,2 % об.  $H_2$ , причем наблюдается линейная зависимость измеряемого тока от концентрации водорода.

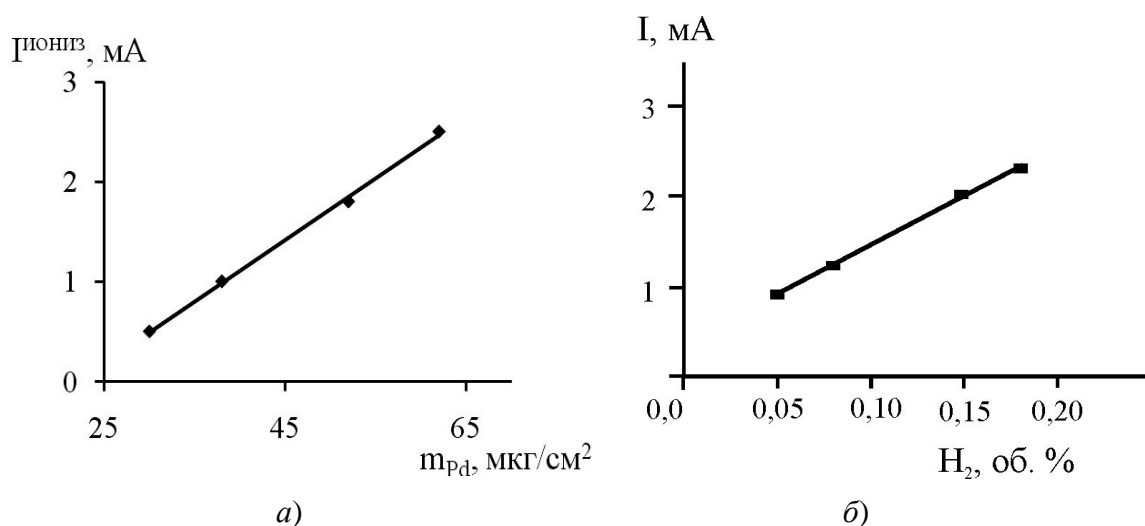


Рис. 2. Изменение тока ионизации водорода от количества иммобилизованного Pd (а) в полимерную матрицу и концентрации водорода (б)

Палладий является катализатором способным разлагать молекулярный водород на атомарный, причем чувствительность к водороду многократно возрастает, т.к. атомарный водород более активно взаимодействует как с жидкими, так и с твердыми фазами.

Скорость окисления молекулярного водорода на палладиевом катализаторе, а, следовательно, и величина тока лимитируется скоростью диффузии водорода к катализатору с последующими стадиями каталитической иониза-

ции водорода, переноса электронов к токоотводу и диффузии протонов в электролит:



В процессе ионизации водорода не происходит деградации ПАН-пленки вследствие того, что образованные ионы  $\text{H}^+$  допируют полимер, обеспечивая электропроводящие свойства.

### **Выводы.**

Полученная линейная зависимость измеряемого тока от концентрации водорода указывает на то, что на основе пористого ПАН-Pd-электрода может быть создан индикаторный электрод для газового амперометрического сенсора, способного регистрировать наличие малых концентраций водорода и быть датчиком извещения опасности возгорания.

**Список литературы:** 1. Гусев А.Л. Датчики водорода и водородсодержащих молекул / [А.Л. Гусев, И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин и др.] // Водородная энергетика. – 2005. – № 5. – С. 23 – 31. 2. Чертов В.М. О деградации прочности при водородной обработке / В.М. Чертов, С.Н. Родников // Водородная энергетика. – 2005. – № 4. – С. 30 – 33. 3. Васильченко А.В. Полианилиновый молекулярный сенсор / А.В. Васильченко, Л.В. Ляшок // Проблеми надзвичайних ситуацій. – 2006. – Вип. 4. – С. 89 – 92. 4. Байрачный Б.И. Электросинтез каталитично активного электрода поліанілін-паладій / [Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, І.О. Афоніна та ін.] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2009. – № 21. – С. 68 – 72. 5. Байрачный Б.И. Электрохимический синтез нанокompозитных материалов для сенсоров на основе электроактивных полимеров / [Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, И.А. Афонина и др.] // Украинский химический журнал. – 2010. – Т. 76, № 10. – С. 104 – 107.

*Поступила в редколлегию 13.10.11*